

Raumfahrtantriebe und Anwendungen

XIV. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Raketenforschung und Raumfahrt
20. bis 23. Juni 1962 in Braunschweig

H. Selzer („Über den Verbrennungsmechanismus in Composite-Festtreibstoffen“) berichtete über sehr ausführliche Messungen, die während des Abbrennens dünner Treibstoffscheiben angestellt wurden:

a) Bei einer Dicke dieser Scheiben von einigen Hundertstel Millimeter, betrug die Brenngeschwindigkeit bei Atmosphärendruck etwa $0,5 \cdot 1$ mm/sec. Bei 150 Atm lag sie bei 1 cm/sec.

b) Mit Schnellbild-Kameras konnte der Vorgang des Abbrennens festgehalten werden; es war zu sehen, daß der Verbrauch nicht nur auf Reaktionen an der Festkörper-Gas-Phasengrenze zurückzuführen ist, sondern, daß er auch durch Fortschleudern von festen Perchlorat-Teilchen mitbestimmt wird.

c) Die Strahlung dünner, in die Festtreibstoffmasse eingebetteter Metalldrähte gibt über die auftretenden Temperaturen Auskunft. Die höchsten Temperaturen (von Perchloratkristallen auf den Metalldrähten) lagen bei 1800°C . Bisher wurde angenommen, daß die Temperaturen 1000°C nicht überschreiten würden.

Litergoltriebwerke benutzen zwei Treibstoffkomponenten, von denen eine in fester Form vorliegt (z. B. Polyäthylen,

Polyisobutylen) während die andere in flüssiger Form (z. B. O_2) eingespritzt wird. A. Langemeyer wies darauf hin, daß durch Änderung der Einspritzgeschwindigkeit sich entsprechend die Brenngeschwindigkeit ändert und dadurch eine einfache Regelmöglichkeit gegeben ist. Die Brenngeschwindigkeit wird nicht nur durch die Gasreaktion, sondern unter anderem auch durch die Kontaktreaktion auf der Oberfläche des Brenners bestimmt; die Geschwindigkeit, mit der die feste Komponente dabei verbraucht wird, liegt zwischen 0,1 und 0,5 cm/sec. Für ein gleichmäßiges Abbrühen ist es wichtig, daß die Einspritzkomponente sehr fein zerstäubt wird.

G. W. Fust berichtete über das Verhalten von Materialien bei Bedingungen, wie sie in Raketenmotoren vorliegen. Die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der heißen Verbrennungsprodukte nimmt in der Reihenfolge: Quarz, Zirkon, Kohle-Wolle, Bornitrat-Zirkoncarbid, Zirkondiborid, Graphitpuder, „Graphittuch“ zu. Einige Muster des neuartigen „Graphite Cloth with Phenolic Impregnation“ sowie von „Fiber Glas“, das bei einer mit Stahl vergleichbaren Zugfestigkeit ein dreimal kleineres spezifisches Gewicht aufweist, wurden vorgezeigt.

Die von Mitarbeitern der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt gehaltenen Vorträge (etwa ein Drittel) haben gezeigt, daß in Deutschland im Rahmen der sehr geringen Mittel, die für derartige Untersuchungen zur Verfügung stehen, an der Entwicklung von Raumfahrtantrieben erfolgreich gearbeitet wird.

[VB 267]

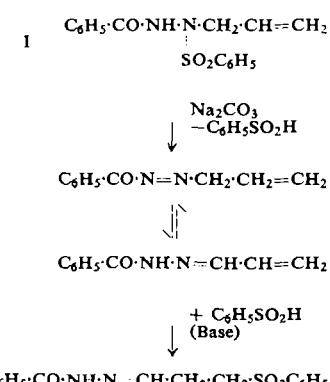
RUNDSCHEIN

Die Wasserstoff-Anreicherung in einigen Metallen bzw. Metalllegierungen bei der Elektrolyse untersuchten W. W. Kusnezow und W. A. Frolov. Sie bestimmten die Veränderung des elektrischen Widerstandes von Monell-Metall, Nickel sowie Chromnickel- und kohlenstoff-haltigen Stählen nach Wasserstoff-Anreicherung in Salzlösungen, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure und in Säurelösungen (Zusätze von As, Se, Te). Die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung und damit die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Anreicherung sind abhängig von der Art des Metalls, von der verwendeten Säure, von den Aktivatoren (As, Se, Te) und von den Bedingungen der Elektrolyse. Die Geschwindigkeit der elektrischen Widerstandsänderung nahm in der Reihenfolge $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ ab. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 20 und 95°C . Es wurde eine Abhängigkeit der Wasserstoff-Beladung von der Temperatur festgestellt. / J. priklad. Chim.; J. angew. Chem. (russ.) 35, 582 (1962) / -Bk. [Rd 263]

Über momentanes Zerbrechen von unter Spannung stehendem Polyäthylenterephthalat berichtet R. P. Sheldon. Nylon und Plexiglas® können plötzlich zerbrechen, wenn auf ein stark gebogenes und in einem Schraubstock eingespanntes Plättchen an der Stelle höchster Spannung ein Tropfen einer bestimmten Flüssigkeit aufgebracht wird. Nun wurde das Verhalten von Polyäthylenterephthalat unter gleichen Bedingungen untersucht. Ein kleiner Streifen dieses Polymeren, um einen Stab gebogen und in dieser Lage festgehalten, wird nach Betupfen mit Aceton undurchsichtig (opak) und bricht schließlich durch. Einige andere organische Lösungsmittel geben denselben Effekt, vor allem wenn die Löslichkeitsparameter dieser Flüssigkeiten innerhalb eines bestimmten kritischen Bereiches liegen. Erklärt wird die Erscheinung primär durch örtliche Kristallisation, eingeleitet durch die Solventien. Dies führt dann zu einer dichten Packung der Polymerketten an der Oberfläche des Streifens, wodurch zusätzlich zu den bereits durch das Biegen bestehenden Spannungen neue entstehen, die schließlich zum Bruch an der am stärksten beanspruchten Stelle führen. Je dicker der Streifen,

um so heftiger ist das Auseinanderbrechen. Es bleibt schwierig eine Erklärung für Polymere ohne Neigung zur Kristallisation zu finden. Bei den früheren Beobachtungen schloß man, daß die kohäsiven Kräfte in der Ebene der größten Zugspannungen unter der Einwirkung von Benetzungs- und Adsorptionsvorgängen schlagartig zusammenbrechen. / Nature (London) 194, 767 (1962) / - Do. [Rd 269]

Eine neue Umlagerungsreaktion fanden M. S. Newman und I. Ungar beim Erhitzen (2 min) einer Lösung von 2-Allyl-1-benzoyl-2-benzolsulfonylhhydrazid (I) mit Na_2CO_3 in Äthylenglycol auf 130°C . Sie erhielten statt der erwarteten N_2 -Entwicklung und eines Allylphenylketons eine Verbindung gleicher elementarer Zusammensetzung wie I, die jedoch den $\text{Fp} = 147\text{--}184^{\circ}\text{C}$ (I: $\text{Fp} = 104\text{--}105^{\circ}\text{C}$) hatte. Es handelt sich um II, das ein gelbes Dinitrophenylhydrazon, Nadeln vom $\text{Fp} 193\text{--}195^{\circ}\text{C}$ (Zers.) bildet. II ist auch aus Natriumbenzolsulfonat und Acroleinbenzhydrazon und Ansäuern des Hydrazons darstellbar. Folgender Reaktionsmechanismus wird angenommen:



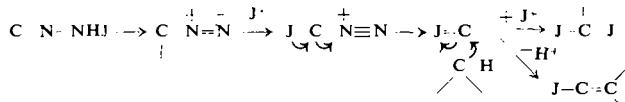
/ J. org. Chem. 27, 1238 (1962) / --De.

[Rd 247]

Eine neue Reaktion von Hydrazonen beschreiben D. H. R. Barton, R. E. O'Brien und S. Sternhell. Oxydation von Aldehyd- oder Ketohydrazonen durch Jod in neutralem Medium führt zu den entsprechenden Azinen:



In einer Reihe von Fällen verläuft die Oxydation in Gegenwart von Triäthylamin andersartig und liefert entweder gem-Dijodide (aus Aldehydhydrazenen) oder Vinyljodide (aus Ketohydrazenen):



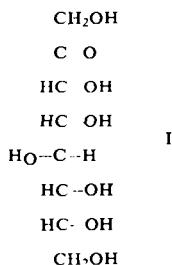
Auf diese Weise wurden Jodanaloge von Testosteron und Progesteron hergestellt. Die Herstellung von Hydrazonen wurde durch Verwendung von Triäthylamin als Katalysator verbessert. / J. chem. Soc. (London) 1962, 470 / -Ma.

[Rd 260]

Durch photochemische Valenzisomerisierung des Cyclooctadien-(1,3) erhielten W. G. Dauben und R. C. Cargill Bi-cyclo[4.2.0]-octen-(7) (I) als einziges Produkt (Hg-Brenner; Ausbeute 41 % in 200 h). Die Identität von I wurde durch IR- und NMR-Spektrum (für zwei identische Vinyl-H am Cyclobuten-Ring charakteristisches Singlett bei $4,04 \tau$) sowie durch Oxydation mit Perjodat-KMnO₄ zur Cyclohexan-cis-1,2-dicarbonsäure sichergestellt. / J. org. Chemistry 27, 1910 (1962) / · Ku. [Rd 265]

[Rd 265]

Kristalline D-glycero-D-gulo-Octulose gewannen N. K. Richtmyer und T. S. Bodenheimer aus der Mutterlauge eines Reduktionsansatzes von D-erythro-L-talo-Octonlacton und Natriumamalgam, aus dem D-erythro-L-talo-Octose isoliert war.



D-glycero-D-gulo-Octulose (I), C₈H₁₆O₈: dicke Prismen, Fp = 125 °C, schwach mutarotierend [α]_D²⁰ + 37,6° (2,5 min) → + 34,6° (Ende) in Wasser (c 1,4). / J. org. Chemistry 27, 1892 (1962) / De. [Rd 248]

[Rd 248]

2-exo-Acetonyl-norbornan (I) entsteht durch stereospezifische photochemische Addition von Aceton an Norbornylen, wie *W. Reusch* mitteilt (Hg-Brenner, Pyrex-Gefäß; 8-proz. Aceton-Lösung unter Rückfluß; 45 % I in 48 h). 2-exo-Acetonylnorbornan ($K_p = 94 - 96 \text{ }^{\circ}\text{C}/12 \text{ Torr}$; Semicarbazone $F_p = 194 - 195 \text{ }^{\circ}\text{C}$) verhielt sich gaschromatographisch einheitlich und ging bei der Oxydation mit Essigsäure/Salpetersäure und Permanganat/Alkali in 2-exo-Norbornylcarbonsäure (75 %) über, die durch das IR-Spektrum ihres Methylesters und ihren p-Bromphenacylester identifiziert wurde. Geringe Mengen I entstanden auch durch Dunkelreaktion, wenn die Lösung Azodiisobutyronitril enthielt. / J. organ. Chemistry 27, 1882 (1962) / -Ku. [Rd 264]

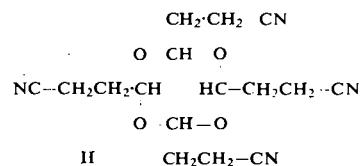
[Rd 264]

β-Cyanpropionaldehyd (I) ergibt nach *J. Kato* et al. bei Oxydation mit Kaliumpermanganat $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, mit Wasserstoffperoxyd $\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, mit Ag_2O

Succinimid und mit HNO_3 (1,84) Bernsteinsäure \rightarrow Oxalsäure. Das Dimethylacetal liefert bei der Reduktion mit $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oder katalytischer Hydrierung (*Raney-Ni*) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$, $K_{\text{p}}^{30-32} = 90 - 92^\circ\text{C}$, welches nach N-Benzoylierung zu $\text{OCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NCOC}_6\text{H}_5$ oxydierbar

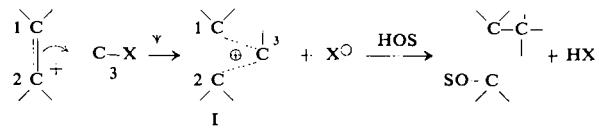
ist. Die Reduktion des I mit NaBH_4 oder die katalytische Hydrierung (PdCl_2) führt zu $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$, $K_{p0,1} = 75,5 - 78^\circ\text{C}$, das nach Hydrolyse der CN-Gruppe in $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$ übergeht. Reduktive Aminierung von

I (Raney-Ni + NH₃) führt zu γ-Aminobuttersäure. 3,2 g I mit 1 Tropfen wäßriger H₂SO₄ (1:1) ergibt beim Stehen Nadeln eines Tetrameren (II) ($F_p = 128-129^\circ\text{C}$, $K_{p10} = 200^\circ\text{C}$). Für II wird die Formel



vorgeschlagen. / J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 65, 548 (1962) / Sr. [Rd 291]

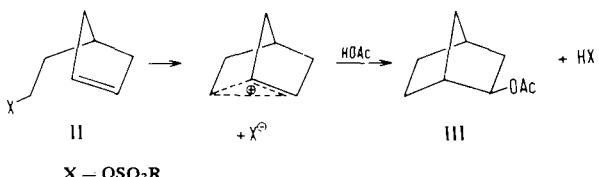
Solvolytische Schließung von Kohlenstoffringen. Nach P. D. Bartlett kann eine Doppelbindung bei Solvolyse die Ionisation der C-X-Gruppe anchimer unterstützen. Zunächst bildet sich ein nichtklassisches Ion vom Typ I (verbrücktes Ion, Dreizentren-Ion), das vom Solvens (Nucleophil) am C₁ und C₂ angegriffen wird, wobei sich zwischen C₁ und C₃ oder C₂ und C₃ eine Bindung schließt.



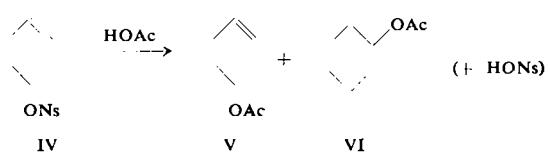
X = anionisch leicht bewegliche Gruppe

HOS = hydroxylhaltiges Solvens

So acetolysieren z. B. die Sulfonsäure-ester (II) des β -[Cyclopenten-(3-yl)-äthanols weit schneller als die gesättigten Derivate. Als Solvolyseprodukt wird exo-Norbornylacetat (III) isoliert.

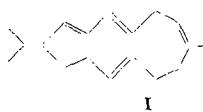


Entsprechend liefert die Acetolyse des Hexen-(5)-yl-[p-nitrobenzolsulfonat] (IV) neben Hexen-5-yl-acetat (V) noch Cyclohexylacetat (VI).



Die Solvolyse über ein nichtklassisches Ion ist gegenüber der Solvolyse über ein „offenes“ Ion begünstigt, wenn die Doppelbindung symmetrisch in bezug auf die Ionisationsstelle angeordnet ist und wenn die austretende Gruppe an einem primären C-Atom haftet. Nucleophile Öffnung des Dreizentren-Ions unter Rückbildung der Doppelbindung scheint energetisch ungünstig zu sein. / Liebigs Ann. Chem. 653, 45 (1962) / -Sk. [Rd 271]

Die Konstitution von Cembren, dem ersten natürlichen C₁₄-Ring-Diterpenkohlenwasserstoff, klärten *W. G. Dauben, W. E. Thiessen und P. R. Resnick* auf. Cembren, C₂₀H₃₂, Fp 59–60 °C, das erstmals von *Haagen-Smit* und Mitarbeitern aus dem Harz von *Pinus albicaulis* isoliert worden ist und in zahlreichen anderen *Pinus*-Arten vorkommt, hat auf Grund



I

seines spektralen Verhaltens, sowie der Ergebnisse von Reduktion, Ozonisation, katalytischer Hydrierung, Hydroborierung usw. die Konstitution I. Die Stereochemie der substituierten Doppelbindungen ist noch ungeklärt. / J. Amer. chem. Soc. 84, 2015 (1962) / -Ma. [Rd 259]

Desamino-oxytocin, ein hochwirksames Analogon des Oxytocins, wurde von *D. B. Hope, V. V. S. Murti und V. Du Vigneaud* synthetisiert. N-Carbobenzoxy-O-benzyl-L-tyrosyl-L-isoleucyl-L-glutaminyl-L-asparaginyl-S-benzyl-L-cysteinyl-L-prolyl-L-leucyl-glycinamid wurde nach der *p*-Nitrophenylestermethode stufenweise dargestellt, mit HBr/Eisessig die Carbobenzoxy- und O-Benzylgruppen entfernt, in die S-Benzyl-β-mercaptopropionyl-Verbindung überführt, die so erhaltenen Verbindung mit Na in flüssigem NH₃ reduziert und das Disulfhydryl-Zwischenprodukt mit Kalium-eisen(III)-cyanid in Desamino-oxytocin (I) überführt. I wurde durch Gegenstromverteilung gereinigt, wobei ein Produkt mit 733 ± 23 E/mg (Blutdrucktest an Küken) erhalten wurde, das also 1,5-fache Aktivität des Oxytocins zeigt. I zeigt Milch-ejizierende Aktivität (400 ± 8 E/mg), uteruskontrahierende Wirkung bei der Ratte (684 ± 32 E/mg) und antidiuretische Aktivität (14,9 ± 2,1 E/mg). / J. biol. Chemistry 237, 1563 (1962) / -De. [Rd 255]

LITERATUR

Encyclopedia of Chemical Technology, von *R. E. Kirk und D. F. Othmer*, Second Supplement Volume, herausgeg. von *A. Standen*. Interscience Publishers Inc., New York 1960. 1. Aufl., XV, 970 S., zahlr. Abb., geb. \$25. – [1].

3 Jahre nach dem Erscheinen des ersten Ergänzungsbandes ist von *Anthony Standen*, der schon an dem bisherigen Werk als Assistant Editor mitgearbeitet hatte, ein zweiter Ergänzungsband herausgegeben worden. Er enthält insgesamt 60 Einzelartikel einer mittleren Seitenlänge von 15 Seiten, in denen schwerpunktmäßig technologische Fortschritte der letzten Jahre dargestellt werden. Dabei steht naturgemäß die Entwicklung in USA im Vordergrund und die 80 Artikelautoren sind auch von einer Ausnahme abgesehen aus USA, und zwar sind 65 von ihnen in der amerikanischen Industrie tätig, so daß das Werk seine bisherige vornehmlich praktische Orientierung durchaus beibehalten hat. Mit Grundlagenproblemen (wie z. B. *Thermodynamics-irreversible processes oder solid state, dislocation theory*) befassen sich 13,7 % des Inhalts (Hauptwerk 12 %, 1. Erg. Bd. 21 %), und mit technischen Verfahrensweisen und Apparaten (z. B. *Nitric acid concentration, Tool materials for machining*) 32,5 % (H.W. 13,3 %, 1. Erg. Bd. 24,8 %). Der Rest des Inhalts behandelt chemische Substanzen vom technologischen Gesichtspunkt.

Bezüglich der zahlreichen, verschiedenartigen Artikel kann in einer Besprechung nur zu wenigen Einzelheiten Stellung genommen werden.

Acetylene (35 S.). Erstmalig in dem Werk wird ausführlich die Herstellung aus Kohlenwasserstoffen behandelt. Die Darstellung dieses Gebietes, über das man sich nunmehr langsam einen Überblick verschaffen kann, ist gut. Bei den 2-Stufen-flammenverfahren hätten die Prozesse der Phillips und von Tennessee-Eastman noch erwähnt werden sollen. Auch wäre ein noch schärferer Vergleich der einzelnen Arbeitsweisen mit stärkerer Hervorhebung der jeweiligen Vor- und Nachteile erwünscht gewesen. Wertvoll an dem Kapitel ist die gute Schilderung der Explosioneigenschaften und der Methoden des technologischen Umganges mit Acetylen.

Cells, electric. (34 S.), **Fuel cells** (22 S.). Die neuere Entwicklung der galvanischen Elemente (Trockenelemente, Naßelemente, Reserveelemente und Brennstoffelemente) ist ausführlich dargestellt. Die Tendenz zur Verkleinerung tragfähiger elektronischer Geräte hat diese neueren Arbeiten maßgeblich beeinflußt. Reserve cells sind Elemente, die in inaktivem Zustand lange Haltbarkeit aufweisen, die vor Gebrauch aktiviert werden, z.B. durch Bespülen mit Ammoniakgas und von denen man dann eine einmalige hohe elektrische Leistung pro Gewicht und Volumen verlangt. Sie spielen namentlich in der Raketentechnik eine große Rolle. Auch an

den Brennstoffelementen ist für militärische Zwecke neues Interesse erwacht, da sie geräuschlose und tragbare Quellen elektrischer Energie sind.

Ceramics (28 S.), **Glass** (19 S.). Auch in diesen beiden Kapiteln wird der Leser mit interessanten neuen Entwicklungen für Spezialzwecke bekannt gemacht, z. B. Keramik für elektronische Apparate, neuen Emaillierungsverfahren, keramischen Werkzeugen, Strahlungsschutzfenstern aus Glas bis zu 6 t Gewicht, lichtempfindlichen Gläsern, aus denen man durch Bestrahlung und chemische Nachbehandlung (chemical machining process) Werkstücke herstellen kann, die auf dem Wege mechanischer Behandlung nicht herstellbar sind, usf. Die Artikel bringen zahlreiche wissenswerte Einzelheiten.

Chemical coding (29 S.). Dieser Begriff ist definiert als „Analyse des chemischen Wissens zum Zwecke gedrängter Registrierung zur Erleichterung der Übertragung, der Benutzung und des Vergleichs“. Das deckt sich im wesentlichen mit dem, was wir unter Dokumentation verstehen. Man verspricht sich u.a. von diesen Bemühungen auch eine wesentliche Reduktion der Forschungskosten, da zuviel Versuche aus Literaturkenntnis wiederholt würden. Es wird auch die bezeichnende Auffassung zitiert, daß man von dem experimentell tätigen Wissenschaftler die Erledigung seiner eigenen literarischen Aufgaben so wenig verlangen könne, wie das Glasblasen an seiner Apparatur. Der Artikel vermittelt einen guten Eindruck, welche Gedanken man sich in USA zum Problem der Dokumentation macht.

Cryogenics (10 S.). Die Methoden der Tieftemperaturerzeugung (unter –100 °C) werden kurz angegeben und die Verwendung der dabei gewonnenen Produkte, namentlich des Stickstoffs wird geschildert. Der Artikel ist zu kurz, um nur annähernd der großen Bedeutung der Tieftemperaturntechnik besonders auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoff-Trennung gerecht zu werden. Er ist mehr unter dem Aspekt des Sauerstoff-Bedarfs der Stahlindustrie geschrieben, aber auch bezüglich der Luftverflüssigung werden eigentlich keine neuen technischen Gesichtspunkte beigebracht.

Geochemical prospecting (21 S.). Das ist ein guter Überblick über die chemischen Methoden und die Organisation im Versuchsfeld zur Vorhersage geologischer Vorkommen. Darstellung der speziellen Techniken zur Analyse von Gestein, Boden, Wasser, Sedimenten und Pflanzen unter diesem Gesichtspunkt. Die Arbeitsweisen haben große Bedeutung gewonnen, z. B. die Nordrhodesische Kupfer-Gesellschaften verarbeiten mehr als 1 Mio Proben pro Jahr.

Nonionic surfactants (33 S.). Das Gebiet der Nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen ist ausführlich dargestellt. Eine Tabelle, in der etwa 600 Handelsprodukte benannt sind, paßt in ihrem Umfang schlecht in die Enzyklopädie, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß diese Markenbezeichnungen schnellem Wandel unterliegen.

[1] Siehe die früheren Besprechungen Angew. Chem. 66, 343/44 (1954); 72, 216 (1960); 72, 356 (1960).